

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C03C 8/14, C09C 3/06, 1/56, 1/36, 1/46, 1/24	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/41773 (43) Date de publication internationale: 27 décembre 1996 (27.12.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00819 (22) Date de dépôt international: 31 mai 1996 (31.05.96) (30) Données relatives à la priorité: 195 20 964.8 8 juin 1995 (08.06.95) DE 195 25 658.1 14 juillet 1995 (14.07.95) DE (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): SCHÄFER, Wolfgang [DE/DE]; Kuhlweg 31, D-52074 Aachen (DE). GOERENZ, Walter [DE/DE]; Osterfeldstrasse 105, D-52477 Alsdorf (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, D-66130 Saarbrücken (DE). MENNIG, Martin [DE/DE]; Mittelstrasse 5, D-66287 Quierschied (DE). KALLEDER, Axel [DE/DE]; Eichendorffstrasse 5, D-66125 Saarbrücken (DE). (74) Mandataire: SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39, quai Lucien-Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).		(81) Etats désignés: CZ, JP, MX, PL, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: CURABLE SQUEEGEE PASTE FOR PRINTING ON GLASS SURFACES, AND METHOD FOR MAKING SAME (54) Titre: PÂTE D'IMPRESSION APTÉ A LA CUISSON POUR IMPRIMER DES SURFACES DE VERRE ET PROCÉDE POUR FABRIQUER LADITE PÂTE		
(57) Abstract <p>A curable squeegee paste for printing on glass surfaces, including at least one glass composition, one or more inorganic coloured pigments and a binder providing the flow properties required both for printing and for achieving sufficient solidity after drying. The inorganic pigments are coated as they are with a layer of glass or a gel of a suitable thermally solidified vitrifiable composition. The pigments are coated using a sol-gel method.</p> (57) Abrégé <p>Une pâte d'impression à cuire pour l'impression de surfaces de verre comprend au moins une composition de verre, un ou des pigments colorés inorganiques et un liant pour conférer les propriétés d'écoulement nécessaires pour l'opération d'impression et pour atteindre une solidité suffisante après le séchage. Les pigments inorganiques sont enrobés tels quels d'une couche d'un verre ou d'un gel d'une composition vitrifiable appropriée solidifiée thermiquement. L'enrobage des pigments est réalisé par un procédé sol-gel.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brsil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

5

10 **PÂTE D'IMPRESSION APTE À LA CUISSON POUR IMPRIMER DES SURFACES**
DE VERRE ET PROCÉDÉ POUR FABRIQUER LADITE PÂTE

15

20 La présente invention concerne une pâte d'impression à cuire pour
l'impression de surfaces de verre, comprenant au moins une composition de verre
(par exemple une fritte de verre), un ou des pigments colorés inorganiques et un
liant organique et/ou inorganique pour conférer les propriétés d'écoulement
nécessaires pour l'opération d'impression et pour atteindre une solidité mécanique
suffisante de la couche imprimée après le séchage. L'invention concerne aussi un
25 procédé pour la préparation d'une telle pâte d'impression.

Les encres à cuire de type émail sont souvent appliquées à des fins
décoratives ou pour des raisons techniques sur des corps en verre, par exemple sur
des feuilles de verre, et sont cuites à des températures élevées. Cette technique est
appliquée à grande échelle pour les vitrages automobiles lorsque les vitrages sont
30 montés, suivant la technique de collage, dans les encadrements de fenêtres de la
carrosserie. Dans ce cas, une couche en forme de cadre faite d'une encre à cuire
opaque pour la lumière visible et le rayonnement U.V. est habituellement appliquée
par sérigraphie sur les vitrages. La couche appliquée, après une opération de

séchage, est cuite au cours d'une opération suivante de bombage et/ou de trempe. La couche d'émail cuite à pour but d'empêcher la vue de la région d'adhésif depuis l'extérieur à travers le vitrage et aussi de protéger l'adhésif contre les rayons U.V. qui peuvent mener à un effritement de l'adhésif au cours du temps.

5 Les pâtes d'impression connues pour l'élaboration de telles couches de type émail contiennent comme pigments colorés des minéraux à haut point de fusion, par exemple du spinelle de cuivre-chrome-manganèse ($\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3\text{-MnO}$) pour la couleur noire, des mélanges de ce spinelle avec du dioxyde de titane (TiO_2) pour la couleur grise, ou des mélanges des spinelles formés par Sn, V, Fe, Zr, Si, Co, Al, Ni
10 et Ca pour d'autres couleurs souhaitées. Les pâtes d'impression connues comprennent également une fritte de verre qui se présente dans la pâte d'impression, tout comme les pigments, sous la forme d'une poudre finement moulue et qui, lors de l'opération de cuisson (exécutée, par exemple, à une température entre 500 et 750-800°C) fond en enrobant partiellement ou totalement
15 les pigments colorés, de sorte qu'il se forme après le refroidissement, une couche de type émail fermement unie à la surface du substrat de verre.

Dans les pâtes d'impression connues, on utilise comme pigments colorés des matières ou substances inorganiques thermiquement et chimiquement stables, c'est-à-dire uniquement des substances qui ne se décomposent pas thermiquement
20 à la température de cuisson ni ne réagissent chimiquement avec d'autres constituants de la pâte d'impression ou avec l'atmosphère ambiante et ne modifient donc pas leur couleur ou leurs autres propriétés. Cela signifie qu'on est limité dans le choix de pigments colorés appropriés et qu'on n'utilise que des minéraux (généralement des oxydes) très stables, à savoir les spinelles précités. Par
25 exemple, la magnétite (Fe_3O_4) ne peut jusqu'à présent pas être utilisée comme pigment coloré, car à la température de cuisson elle s'oxyde en hématite (Fe_2O_3) qui comme telle ne présente plus les propriétés de coloration souhaitées.

Lorsque les objets en verre imprimés sont des vitrages, par exemple des vitrages automobiles, le recyclage des vitrages imprimés par ajout au mélange
30 vitrifiable de calcin pourvu de ces couches d'émail connues lors de la fusion du verre suscite fréquemment des difficultés. Lorsqu'il s'agit de minéraux ayant un point de fusion très élevé, il peut en effet arriver que les pigments colorés restent contenus tels quels dans le verre en fusion. Avec d'autres pigments colorés qui se

répartissent à l'état d'oxydes dissous dans le verre en fusion, il peut aussi arriver qu'ils influencent de façon indésirable les propriétés du verre, en modifiant, par exemple, la viscosité du verre en fusion, la couleur des vitrages obtenus et/ou d'autres propriétés physiques du verre en fusion et/ou des vitrages. Pour cette
5 raison, il n'est jusqu'à présent pas possible de recycler les vitrages qui sont pourvus d'une couche d'émail cuite des compositions connues, par exemple pour la fabrication de verre flotté de haute qualité optique.

L'invention a pour but la préparation, pour l'impression des surfaces de verre, de pâtes d'impression à cuire ayant un plus grand domaine d'application et pouvant
10 utiliser une plus grande variété de composants, en particulier pour ce qui concerne la possibilité d'utiliser des pigments colorés moins stables.

L'invention réside dans le fait que les pigments présents dans la pâte prête à imprimer et à cuire sont enrobés tels quels d'une couche d'un verre ou d'un gel (ou xérogel) d'une composition vitrifiable appropriée solidifiée thermiquement.

15 La pâte d'impression apte à la cuisson selon la présente invention comprend ainsi au moins une composition de verre, un ou des pigments et un liant organique et/ou inorganique, les pigments étant enrobés tels quels d'une couche d'un verre ou d'un gel d'une composition vitrifiable solidifiée thermiquement.

De façon générale et avantageuse selon l'invention, les pigments, présents
20 dans la pâte non encore cuite, sont enrobés d'une couche d'une épaisseur de 0,5 à 5 μm d'un verre ou d'un gel d'une composition vitrifiable solidifiée thermiquement.

Par « composition » on entend par extension, un ou plusieurs composants. Par « composition de verre » on entend une composition vitrifiable (par exemple une fritte de verre) ou une composition rendue vitreuse (cas, par exemple, où la
25 composition forme la couche de verre revêtant les pigments, comme explicité ultérieurement).

La composition de verre de la pâte d'impression selon l'invention peut donc être sous la forme d'une poudre d'une fritte de verre ou des enrobages vitreux ou vitrifiables des grains pigmentaires. La pâte d'impression peut également
30 comprendre une composition de verre sous la forme des enrobages des pigments et une ou plusieurs compositions sous la forme de poudre(s) de fritte(s) de verre. Dans ce cas, l'enrobage de la nature d'un verre ou d'un gel des grains pigmentaires peut avoir une composition différente ou qui correspond, en totalité ou en partie, à la

composition d'une fritte de verre de la pâte d'impression.

De préférence, la pâte d'impression comprend au moins une composition de verre à bas point de fusion, c'est-à-dire à point de fusion inférieur à la température de déformation du verre du substrat à imprimer ou à la température de cuisson du substrat imprimé, c'est-à-dire dans la plupart des cas inférieur à 750-800°C et généralement inférieur à 650°C.

Dans le cas notamment où les enrobages des pigments présentent un bas point de fusion (lorsque, par exemple, les pigments utilisés sont suffisamment stables aux températures de cuisson habituelles comprises entre 500 et 800°C), il est possible de diminuer la quantité de composition de verre sous forme de poudre de fritte de verre dans la pâte d'impression prête à cuire ou même de se passer complètement de l'apport de cette poudre de verre à la pâte d'impression. Le composition de verre est alors présente dans la pâte d'impression dans sa totalité ou en partie sous la forme des enrobages de verre entourant les pigments. Dans cette forme d'exécution de l'invention, une répartition remarquablement uniforme et homogène des pigments dans la couche d'émail cuite est automatiquement assurée, du fait que ni des accumulations de pigments ni de grandes régions de matrice de verre pure sans pigments enrobés ne peuvent se former.

Dans le cas par contre où les enrobages des pigments présentent un haut point de fusion, supérieur notamment à 750-800°C, (lorsque par exemple les pigments utilisés tels quels ont tendance à se transformer aux températures de cuisson habituelles), la pâte d'impression selon l'invention comprend préférentiellement, en plus des enrobages, au moins une composition sous forme d'une fritte à bas point de fusion.

L'utilisation suivant l'invention, de pigments qui sont complètement enfermés dans un enrobage étanche d'un verre ou d'un gel thermiquement densifié en tant que stade préalable d'un verre approprié exerce divers effets favorables. Par exemple, du fait de l'enrobage, des particules en principe plus ou moins sphériques à surface ronde ou arrondie sont formées. De la sorte, des propriétés d'écoulement de la pâte d'impression qui sont plus favorables sont obtenues, grâce à quoi la proportion et la composition du liant utilisé notamment pour obtenir certaines propriétés d'écoulement nécessaire à l'impression peuvent être optimisées (par exemple, la quantité de liant utilisée peut être réduite).

Un autre avantage essentiel de l'invention consiste en ce que la pâte d'impression, indépendamment du liant, contient en grande partie des grains ou des corps plus ou moins sphériques ayant une surface vitreuse ou vitrifiable. Ceci a pour conséquence que, lors de l'opération de cuisson, les corps à surface vitreuse ou vitrifiable s'agglomèrent plus facilement à leurs points de contact, de sorte que l'opération de cuisson peut éventuellement avoir lieu à une température plus basse ou que, pour une température de cuisson préétablie, une composition vitreuse ou vitrifiable à plus haut point de fusion (par exemple à point de fusion supérieur à 750°C, notamment supérieur à 1000°C) peut être utilisée, notamment pour l'enrobage des pigments.

L'invention conduit donc, même lors de l'utilisation des pigments colorés employés jusqu'à présent, à des avantages notables pour ce qui est de la qualité des couches d'émail cuites. Elle offre, en outre, l'avantage que les pâtes d'impression, dans la mesure où la composition de verre est formée uniquement par l'enrobage des grains de pigments, peuvent être cuites à des températures plus basses. En effet, dans certaines circonstances, il n'est pas nécessaire de choisir la température de cuisson élevée au point que la composition de verre fonde complètement, mais il peut suffire dans ce cas que les sphères de verre contenant un grain de pigment constituent par simple frittage une couche cohérente. De cette façon, par exemple, des couches d'émail plus ou moins poreuses peuvent être obtenues, ce qui peut être souhaitable dans de nombreux cas.

L'invention permet aussi d'utiliser des pigments colorés qui sont chimiquement moins stables que les minéraux à haut point de fusion jusqu'à présent employés. Du fait que les pigments sont enrobés dans une enveloppe protectrice fermée, ils ne viennent en effet en contact immédiat ni avec l'atmosphère ambiante ni avec des agents réactifs éventuels dans la pâte d'impression pendant le processus de cuisson. La composition et l'épaisseur de l'enrobage protecteur de la nature d'un verre ou d'un gel doivent, dans ce cas, être choisies de façon que l'action protectrice se maintienne intacte au moins pour la durée de l'opération de cuisson proprement dite.

De cette façon, il est à présent possible d'utiliser des pigments auxquels il n'était pas question de recourir jusqu'à présent parce qu'ils changeaient de coloration ou qu'ils perdaient complètement leur fonction colorante par oxydation ou

réduction pendant l'opération de cuisson. Par exemple, à l'aide de l'invention, il est maintenant possible d'utiliser comme pigments colorés aussi les oxydes de fer, comme la magnétite (Fe_3O_4) et/ou l'hématite (Fe_2O_3), ou même le carbone sous forme de noir de carbone ou de graphite ou le nitrure de titane, etc... De cette façon, il est également possible à présent d'utiliser des pigments qui ne gênent pas lors du recyclage de vitrages de verre émaillés, parce qu'ils sont complètement brûlés au point de fusion du verre et s'échappent à l'état gazeux, comme par exemple le carbone ou qui se dissolvent dans le verre en fusion et deviennent des constituants des verres sous forme d'oxydes qui sont non gênants, comme par exemple certains oxydes métalliques.

En principe, l'enrobage protecteur de la nature d'un verre ou d'un gel autour des pigments peut consister en les oxydes des éléments les plus divers, en particulier en les oxydes des éléments silicium, plomb, bismuth, zinc, titane, zirconium, aluminium, bore, phosphore, calcium, magnésium, sodium et/ou potassium. Par exemple, des enrobages de SiO_2 pur, de même que des enrobages issus du système à deux composants $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ dans des proportions de l'ordre de 70 à 90 % en poids de SiO_2 et de 10 à 30 % en poids de B_2O_3 se sont révélés satisfaisants. Des enrobages issus du système ternaire $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dans des proportions de l'ordre de 70 à 90 % en poids de PbO , de 5 à 15 % en poids de B_2O_3 et de 5 à 15 % en poids de SiO_2 ou issus du système à quatre composants $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$ se sont aussi révélés utiles aux fins de l'invention, spécialement ceux issus de ce système à quatre composants dans des proportions de l'ordre de 65 à 92 % en poids de PbO , de 5 à 20 % en poids de B_2O_3 , de 2 à 10 % en poids de SiO_2 et de 1 à 5 % en poids de ZnO .

L'enrobage des pigments colorés au moyen de la couche de la nature d'un verre ou d'un gel se fait à l'aide du procédé sol-gel connu, suivant lequel les pigments colorés sont noyés dans un sol qui est densifié par un traitement thermique ultérieur dans le domaine de la température de transformation du verre qui en résulte.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lumière des exemples suivants de réalisation de la pâte d'impression selon l'invention.

EXEMPLE 1

On prépare une pâte d'impression à base d'un verre à quatre composants de

composition suivante : 83,0 % en poids de PbO, 13,0 % en poids de B₂O₃, 2,4 % en poids de SiO₂ et 1,6 % en poids de ZnO, comme composition de verre à bas point de fusion ayant une température de fusion d'environ 610°C, et de chromite de cuivre (CuCr₂O₄) comme pigment coloré. La composition de verre doit être présente dans la pâte d'impression exclusivement sous la forme d'un enrobage de la nature d'un verre ou de la nature d'un gel densifié autour des grains de pigments.

A cet effet, on dissout dans un ballon rond à deux cols de 1 litre, muni d'un condenseur à reflux et d'un entonnoir en goutte, 120,0 g de nitrate de plomb (II) et 4,2 g d'acétate de zinc dihydraté dans 600 ml d'eau. On additionne la solution de 12,0 ml d'acide nitrique 0,1 M et ensuite de 7,98 ml de triéthoxysilane (TEOS). Après chauffage de la solution à 60°C, on ajoute goutte à goutte un mélange de 37,81 ml de borate de triméthyle (TMB) dans 24 ml d'éthanol. On agite la solution à cette température pendant 3 heures. On obtient de cette façon un sol transparent incolore.

Par désintégration aux ultrasons, on disperse dans le sol ainsi obtenu 97,4 g de chromite de cuivre pulvérulent (CuCr₂O₄).

On soumet la dispersion de pigments et de sol à une opération de séchage par soufflage d'air chaud ou par « pulvérisation » pour laquelle on maintient la température de la buse de pulvérisation à 130°C. On obtient de cette façon une poudre noire qui consiste en grains du pigment enrobés du gel séché. La couche de gel contient, en raison des matières premières utilisées pour la synthèse, des radicaux organiques résiduels. On élimine ces radicaux organiques résiduels par un traitement thermique de 2 heures à 475°C. L'enrobage est ainsi simultanément densifié.

On ajoute à la poudre obtenue de cette façon, 43 g d'un liant organique, par exemple une huile de sérigraphie commercialisée qui contient 18 % en poids d'un constituant résineux et 82 % en poids d'un solvant peu volatil tel que l'essence de térébenthine. Après mélange soigneux et homogénéisation du mélange, on obtient la pâte d'impression prête à l'emploi. On applique la pâte d'impression suivant le procédé sérigraphique habituel sur une feuille de verre flotté et on la sèche pendant 5 minutes à une température entre 120 et 180°C. Ensuite, on cuit la couche imprimée à une température d'environ 600°C. La couche décorative de la nature d'un émail ainsi obtenue est constituée à 50 % du composant de verre et à 50 % du

pigment.

EXEMPLE 2

On prépare une pâte d'impression à base d'un verre à trois composants ayant la composition suivante : 89,6 % en poids de PbO, 5,2 % en poids de B₂O₃ et 5,2 % en poids de SiO₂ comme composition de verre à bas point de fusion ayant une température de fusion d'environ 580°C, et de graphite comme pigment coloré. La composition de verre doit se présenter dans la pâte d'impression à nouveau exclusivement sous la forme de l'enrobage de la nature d'un verre sur les grains de graphite.

Suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, on prépare un sol transparent incolore à partir de 26,59 g de nitrate de plomb Pb(NO₃)₂, de 100 ml d'eau, 2,6 ml d'acide nitrique 0,1 M, de 3,61 g de tétraéthoxysilane (TEOS) et de 3,10 g de borate de triméthyle (TMB) dans 3,0 ml d'éthanol. Par désintégration aux ultrasons, on disperse 8,6 g de graphite dans le sol ainsi obtenu. On soumet la dispersion à nouveau à une opération de séchage par pulvérisation dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. On soumet la poudre noire obtenue de cette façon à un traitement thermique de 2 heures à 475°C grâce auquel les radicaux organiques résiduels dans la couche de gel enrobant le pigment sont éliminés. Ensuite, on ajoute à la poudre 15,0 g du gel correspondant au lieu d'un liant organique. De cette façon, on élève la proportion de corps de verre de l'émail cuit ultérieurement. Après mélange et homogénéisation, on obtient la pâte d'impression prête à l'usage que l'on applique par le procédé sérigraphique sur des feuilles de verre flotté et que l'on cuit à des températures de cuisson entre 500 et 700°C.

Du calcin pourvu de telles couches d'émail peut sans inconvénient être ajouté au mélange d'une masse en fusion pour verre flotté du fait que le carbone formant le pigment coloré brûle en CO₂ dans le verre en fusion et s'échappe à l'état gazeux.

EXEMPLE 3

On prépare une pâte d'impression qui contient une poudre de fritte de verre à bas point de fusion comme composition de verre et des pigments colorés formés par des grains de magnétite munis d'un enrobage de verre à haut point de fusion. L'enrobage à haut point de fusion des grains de magnétite consiste en un verre de

borosilicate à deux composants ayant la composition de 83 % en poids de B_2O_3 et 17 % en poids de SiO_2 et a une température de fusion d'environ 1110°C. L'enrobage de verre à haut point de fusion ne fond pas lors de l'opération de cuisson, mais conserve complètement son action protectrice pendant ce processus et ne se dissout que lors d'une refusion éventuelle du calcin muni de la couche dans le verre en fusion pendant le processus de recyclage.

Pour la préparation du sol, on mélange 7 ml d'éthanol avec 81,07 g de tétraéthoxysilane (TEOS) et 15 ml d'acide chlorhydrique 0,15 M. Après l'hydrolyse du TEOS, on ajoute goutte à goutte 32,22 ml de borate de triméthyle (TMB). On agite la solution ensuite pendant 2 heures à 50°C. Ensuite, on ajoute 15 ml d'acide chlorhydrique 0,15 M et 20 g de poudre de magnétite qu'on disperse dans un bain à ultrasons. On exécute comme décrit dans l'exemple 1 le séchage par pulvérisation de la dispersion ainsi obtenue.

On exécute sur la poudre obtenue de cette façon et consistant en grains de pigment enrobés un traitement thermique à une température de 700°C dans une atmosphère d'azote avec une vitesse de chauffage de 1 K/min, un temps de maintien de 1 heure à 700°C, puis une vitesse de refroidissement d'environ 5 K/min.

On mélange et on homogénéise 9,0 g de la poudre ainsi préparée avec 21,0 g d'une poudre de fritte de verre et 12,0 g d'une huile pour sérigraphie. On obtient ainsi la pâte d'impression prête à l'emploi qu'on applique et que l'on cuit sur une feuille de verre flotté de la même façon que celle décrite dans les exemples 1 et 2.

EXEMPLE 4

On prépare comme décrit dans l'exemple 3 une pâte d'impression qui contient une fritte à bas point de fusion sous la forme de poudre de verre, de même que des pigments colorés consistant en magnétite et qui sont enrobés d'une couche de verre à haut point de fusion formée d'un verre de borosilicate. Le verre de borosilicate consiste en 84,1 % en poids de B_2O_3 et 15,9 % en poids de SiO_2 et a une température de fusion d'environ 1130°C.

On conduit la préparation du sol de la même façon que dans l'exemple 3, en mettant en oeuvre dans ce cas 7 ml d'éthanol, au total 34,8 ml d'acide chlorhydrique 0,15 M, 93,87 g de tétraéthoxysilane, 21,78 g de borate de triméthyle et 20 g de poudre de magnétite. On exécute également le séchage par pulvérisation comme

décrit dans les exemples précédents.

Le post-traitement thermique de la poudre obtenue après séchage par pulvérisation en vue de la densification de l'enrobage de la nature d'un gel avec élimination des radicaux organiques a lieu dans ce cas à 800°C dans une
5 atmosphère d'azote. Par l'enrobage des grains de magnétite exécuté de cette façon, la température nécessaire à l'oxydation de la magnétite se déplace de 280°C jusqu'à 780°C, mesuré par analyse thermique différentielle à une vitesse de chauffage de 10 K/min dans l'air.

Comme décrit dans l'exemple 3, on transforme en pâte d'impression la
10 poudre de pigment ainsi préparée formée par des grains de magnétite enrobés de verre. Les feuilles de verre munies d'un émail de ce genre sont recyclables et peuvent être incorporées au mélange pour verre flotté.

EXEMPLE 5

On prépare comme décrit dans l'exemple 3 une pâte d'impression qui
15 contient une fritte de verre à bas point de fusion sous la forme de poudre de verre, de même que des pigments colorés formés par de la magnétite qui sont entourés d'un enrobage de verre à haut point de fusion. L'enrobage de verre consiste dans ce cas en un verre de phosphoborosilicate ayant la composition de 67,4 % en poids de SiO_2 , 21,7 % en poids de P_2O_5 et 10,9 % en poids de B_2O_3 . Ce verre a une
20 température de fusion d'environ 1170°C.

On conduit la préparation du sol à nouveau de manière analogue à celle de l'exemple 1 en mettant en oeuvre 20 ml d'éthanol, 87,6 ml d'acide chlorhydrique 0,15 M, 270 ml de tétraéthoxysilane (TEOS), 117,7 ml de borate de triméthyle (TMB), 27,2 g de P_2O_5 et 50 g de magnétite. On mélange l'éthanol, le TEOS et la
25 moitié de l'acide chlorhydrique. Après l'hydrolyse du TEOS, on ajoute goutte à goutte le TMB et on agite la solution pendant 2 heures à 50°C. On ajoute ensuite le reste de l'acide chlorhydrique, puis le P_2O_5 et enfin la poudre de magnétite et on disperse pendant 5 minutes au bain à ultrasons. Le séchage par pulvérisation a lieu comme dans l'exemple 1.

30 En vue de la densification thermique, on soumet la poudre obtenue après le séchage par pulvérisation et consistant en grains de pigment enrobés à un traitement thermique à 720°C dans une atmosphère d'azote avec une vitesse de chauffage de 1 K/min, un temps de maintien à 720°C de 1 heure et une vitesse de

refroidissement d'environ 5 K/min.

On convertit de la façon décrite dans l'exemple 3, la poudre de pigment ainsi préparée et consistant en grains de magnétite enrobés de verre en une pâte d'impression. Les feuilles de verre revêtues d'un émail de ce genre sont recyclables
5 et peuvent être incorporées par mélange à la quantité de verre flotté.

REVENDECATIONS

1. Pâte d'impression apte à la cuisson pour l'impression de surfaces de verre, comprenant au moins une composition de verre, un ou des pigments et un liant organique et/ou inorganique, les pigments étant enrobés tels quels d'une
5 couche d'un verre ou d'un gel d'une composition vitrifiable solidifiée thermiquement.
2. Pâte d'impression selon la revendication 1, caractérisée en ce que les pigments sont enrobés d'une couche d'une épaisseur de 0,5 à 5 μm d'un verre ou d'un gel d'une composition vitrifiable solidifiée thermiquement.
3. Pâte d'impression selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en
10 ce qu'elle comprend au moins une composition de verre à bas point de fusion.
4. Pâte d'impression selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend une composition de verre sous forme d'une poudre de fritte de verre.
5. Pâte d'impression selon la revendication 4, caractérisée en ce que
15 l'enrobage de la nature d'un verre ou de la nature d'un gel des pigments a une autre composition avec une température de fusion plus élevée que la fritte de verre.
6. Pâte d'impression selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'enrobage de la nature d'un verre ou de la nature d'un gel des pigments a la même composition que la fritte de verre.
- 20 7. Pâte d'impression selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la composition de verre est formée exclusivement par l'enrobage de la nature d'un verre ou de la nature d'un gel des pigments.
8. Pâte d'impression selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la couche de verre enrobant les pigments consiste en oxydes des éléments Si,
25 Pb, Bi, Zn, Ti, Zr, Al, B, P, Ca, Mg, Na et/ou K.
9. Pâte d'impression selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la couche de verre ou de gel solidifié thermiquement enrobant les pigments consiste en le système à quatre composants $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$ avec 65 à 92 % en poids de PbO, 5 à 20 % en poids de B_2O_3 , 2 à 10 % en poids de SiO_2 et 1 à 5 %
30 en poids de ZnO.
10. Pâte d'impression selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la couche de verre ou de gel solidifié thermiquement enrobant les pigments consiste en le système à trois composants $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ avec 70 à 90 % en poids

de PbO, 5 à 15 % en poids de B₂O₃ et 5 à 15 % en poids de SiO₂.

11. Pâte d'impression selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la couche de verre ou de gel solidifié thermiquement enrobant les pigments consiste en le système à deux composants SiO₂-B₂O₃ avec 70 à 90 % en poids de SiO₂ et 10 à 30 % en poids de B₂O₃.

12. Pâte d'impression selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la couche de gel solidifié thermiquement enrobant les pigments consiste en SiO₂.

13. Pâte d'impression selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que les pigments sont munis d'un enrobage préparé par le procédé sol-gel.

14. Pâte d'impression selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que les pigments consistent en tant que tels en des matières qui sont susceptibles de se modifier à la température de cuisson par réaction chimique avec d'autres constituants de la pâte d'impression et/ou avec l'atmosphère ambiante et qui sont protégées par l'enrobage de verre ou de gel solidifié thermiquement contre le contact avec des agents réactifs lors de l'opération de cuisson.

15. Pâte d'impression selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que les pigments et l'enrobage de verre ou de gel solidifié thermiquement consistent en des matières et/ou oxydes qui, lors de la refusion des substrats de verre revêtus de la pâte d'impression, se dissolvent en oxydes n'ayant pas d'effets nuisibles sur le verre en fusion ou s'échappent du verre en fusion en formant un gaz.

16. Pâte d'impression selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisée en ce que les pigments consistent en carbone sous la forme de noir de carbone ou de graphite, en magnétite, en hématite ou en nitrure de titane.

17. Procédé de préparation d'une pâte d'impression apte à la cuisson comprenant au moins une composition de verre, un ou des pigments et un liant organique et/ou inorganique, caractérisé en ce que les pigments sont enrobés par le procédé sol-gel d'une couche d'un gel d'une composition vitrifiable, qui est converti en le verre correspondant par un traitement thermique à des températures du domaine de la température de transformation du verre qui en résulte.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il est fait usage de pigments consistant en des matières sensibles aux conditions redox et que le

traitement thermique des pigments revêtus de gel est effectué dans une atmosphère de gaz protecteur.

- 5 19. Substrat en verre revêtu sur au moins une partie d'au moins une face d'une couche formée à partir d'une pâte d'impression comprenant au moins une composition de verre, un ou des pigments et un liant organique et/ou inorganique, et dans laquelle les pigments sont enrobés d'une couche d'un verre ou d'un gel d'une composition vitrifiable solidifiée thermiquement.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/IL 96/00819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6	C03C8/14 C09C1/24	C09C3/06 C09C1/56 C09C1/36 C09C1/46
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C03C C09C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 8707 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-046204 XP002016778 & JP 62 003 044 A (DAINICHISEIKA COLOR CHEM. & UKIMA GOSEI) , 9 January 1987 see abstract ---	1,12,18
A	DATABASE WPI Week 8004 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 80-06338C XP002016779 & JP 54 156 048 A (MATSUSHITA ELEC. WORKS) , 8 December 1979 see abstract --- -/--	1,16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
24 October 1996		06.11.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer VAN BELLINGEN I.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/JP 96/00819

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 9529 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-220736 XP002016780 & JP 07 133 211 A (AYATSURA KESHOHIN & FUJI SHIKISO) , 23 May 1995 see abstract ---	1,13,16
A	DATABASE WPI Week 8523 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-137874 XP002016781 & JP 60 072 963 A (HONSHU PAPER MFG. & TOYO DENKA KOGYO) , 25 April 1985 see abstract ---	1,13
A	DE 24 24 599 A (MIZUSAWA KAGAKU KOGYO) 12 December 1974 see claim 1 ---	1
P,A	EP 0 665 004 A (LUCKY) 2 August 1995 see claims 1,2,7 ---	1,12,13
A	EP 0 455 933 A (DEGUSSA) 13 November 1991 see claims 1,6 ---	1
A	EP 0 569 734 A (DEGUSSA) 18 November 1993 ---	
P,A	EP 0 712 813 A (SAINT-GOBAIN RECHERCHE) 22 May 1996 see claim 1 ---	1
A	DATABASE WPI Week 8333 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-737954 XP002016782 & JP 58 115 041 A (SASAKI GLASS) , 8 July 1983 see abstract ---	1
A	EP 0 603 830 A (CENTRAL GLASS COMPANY) 29 June 1994 see claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I nation on patent family members

International Application No

PCT/. . 96/00819

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2424599	12-12-74	JP-A- 50007823 GB-A- 1467506	27-01-75 16-03-77
EP-A-665004	02-08-95	JP-A- 8040830	13-02-96
EP-A-455933	13-11-91	DE-C- 4014928 AT-T- 106932 DE-D- 59101828 ES-T- 2055461 JP-A- 4227769 US-A- 5194089	17-10-91 15-06-94 14-07-94 16-08-94 17-08-92 16-03-93
EP-A-569734	18-11-93	DE-A- 4216175 US-A- 5389402	18-11-93 14-02-95
EP-A-712813	22-05-96	FR-A- 2727106	24-05-96
EP-A-603830	29-06-94	JP-A- 6183784 US-A- 5421877	05-07-94 06-06-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/rk 96/00819

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C03C8/14 C09C3/06 C09C1/56 C09C1/36 C09C1/46 C09C1/24		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C03C C09C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Week 8707 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-046204 XP002016778 & JP 62 003 044 A (DAINICHISEIKA COLOR CHEM. & UKIMA GOSEI) , 9 Janvier 1987 voir abrégé	1,12,18

A	DATABASE WPI Week 8004 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 80-06338C XP002016779 & JP 54 156 048 A (MATSUSHITA ELEC. WORKS) , 8 Décembre 1979 voir abrégé	1,16

-/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*&* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">24 Octobre 1996</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">06.11.96</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold;">VAN BELLINGEN I.</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 96/00819

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI Week 9529 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-220736 XP002016780 & JP 07 133 211 A (AYATSURA KESHOHIN & FUJI SHIKISO) , 23 Mai 1995 voir abrégé</p> <p>---</p>	1,13,16
A	<p>DATABASE WPI Week 8523 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-137874 XP002016781 & JP 60 072 963 A (HONSHU PAPER MFG. & TOYO DENKA KOGYO) , 25 Avril 1985 voir abrégé</p> <p>---</p>	1,13
A	<p>DE 24 24 599 A (MIZUSAWA KAGAKU KOGYO) 12 Décembre 1974 voir revendication 1</p> <p>---</p>	1
P,A	<p>EP 0 665 004 A (LUCKY) 2 Août 1995 voir revendications 1,2,7</p> <p>---</p>	1,12,13
A	<p>EP 0 455 933 A (DEGUSSA) 13 Novembre 1991 voir revendications 1,6</p> <p>---</p>	1
A	<p>EP 0 569 734 A (DEGUSSA) 18 Novembre 1993</p> <p>---</p>	
P,A	<p>EP 0 712 813 A (SAINT-GOBAIN RECHERCHE) 22 Mai 1996 voir revendication 1</p> <p>---</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Week 8333 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-737954 XP002016782 & JP 58 115 041 A (SASAKI GLASS) , 8 Juillet 1983 voir abrégé</p> <p>---</p>	1
A	<p>EP 0 603 830 A (CENTRAL GLASS COMPANY) 29 Juin 1994 voir revendication 1</p> <p>-----</p>	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Demande internationale No

PCT/TR 96/00819

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE-A-2424599	12-12-74	JP-A- 50007823 GB-A- 1467506	27-01-75 16-03-77
EP-A-665004	02-08-95	JP-A- 8040830	13-02-96
EP-A-455933	13-11-91	DE-C- 4014928 AT-T- 106932 DE-D- 59101828 ES-T- 2055461 JP-A- 4227769 US-A- 5194089	17-10-91 15-06-94 14-07-94 16-08-94 17-08-92 16-03-93
EP-A-569734	18-11-93	DE-A- 4216175 US-A- 5389402	18-11-93 14-02-95
EP-A-712813	22-05-96	FR-A- 2727106	24-05-96
EP-A-603830	29-06-94	JP-A- 6183784 US-A- 5421877	05-07-94 06-06-95

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.